

⑤

Int. Cl. 2:

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

C 04 B 35/64

C 04 B 35/02

C 04 B 35/16

C 04 B 35/68

H 01 B 19/04



DT 26 36 134 A 1

⑪

Offenlegungsschrift **26 36 134**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 36 134.2-45

⑬

Anmeldetag:

11. 8. 76

⑭

Offenlegungstag:

17. 2. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰

⑱

⑲

11. 8. 75 Japan 97268-75

⑳

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zum Sintern elektrisch nichtleitender
feuerfester Stoffe

㉑

Anmelder:

Nippon Steel Corp., Tokio

㉒

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

㉓

Erfinder:

Nishitani, Teruyuki, Himeji, Hyogo (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
PATENTANWALT

P MÜNCHEN 66,
P.O. BOX 86 07 67
SIEBERTSTRASSE 4
PHONE: (0 89) 47 40 75
CABLE ADDRESS: BENZOLPATENT MÜNCHEN
TELEX 5-29453 VOPAT D

2636134

u.Z.: L 839 (Vo/Ra/kä)

11. August 1976

Case: 4813

NIPPON STEEL CORPORATION

Tokyo, Japan

" Verfahren und Vorrichtung zum Sintern elektrisch nichtleitender feuerfester Stoffe "

Priorität: 11. August 1975, Japan, Nr. 97 268/75

Elektrisch nichtleitende feuerfeste Stoffe, beispielsweise Oxide, wie Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Dolomit und Mullit, Nitride, wie Siliciumnitrid und Bornitrid, Boride und ihre Gemische werden als keramische Werkstoffe zum Bau elektrischer Apparaturen und für feuerfeste Keramikgegenstände verwendet. Sie haben eine geringe elektrische Leitfähigkeit und sind daher elektrische Isolatoren. Bestimmte elektrisch nichtleitende feuerfeste Stoffe werden zur Herstellung von feuerfesten Ziegeln und gesinterten Keramikgegenständen verwendet. Hierzu werden die Stoffe nach Verfahren, wie dem Pressverformen oder Schlammgießen, verformt und anschließend in verschiedenartigen Brennöfen, beispielsweise in runden, rechteckigen oder Tunnelöfen, gesintert. Andere feuerfeste Stoffe werden in Form von Gemischen beispielsweise von hochschmelzenden Stampf- und

709807/1239

Gußmassen im Inneren eines Stahlgehäuses in verschiedenartigen Öfen zunächst getrocknet und danach in situ durch Erhöhen der Ofentemperatur gesintert.

Normalerweise werden die feuerfesten Stoffe bei Temperaturen oberhalb von 1000°C gesintert. Ziegel mit hohem Aluminiumoxid-gehalt und basische Ziegel, die in großem Umfang als Ofenaus-kleidung bei der Eisen- und Stahlherstellung verwendet werden, werden mindestens 10 Stunden bei Temperaturen von 1500 bis 1700°C unter ausreichender Temperaturkontrolle gesintert.
davon

Nicht wesentlich verschieden/ist die Herstellung feuerfester Gemische zur Verwendung in der Eisen- und Stahlerzeugung und für andere Zwecke, wobei die feuerfesten

Stoffe gestampft und gegossen und anschließend nach genügendem Trocknen auf etwa 1000°C erhitzt und gesintert werden. Beim Sintern von feuerfesten Ziegeln erfolgt das Erhitzen auf die sehr hohen Temperaturen beispielsweise in Tunnelöfen, die mit einer Mehrzahl von Schwerölbrennern ausgerüstet sind. Für feuerfeste Gemische werden zum Erhitzen beispielsweise Gasbrenner verwendet, und das Sintern erfolgt direkt in der Ofenhitze. Im ersten Fall treten jedoch verschiedene Probleme auf, da die Sintertemperaturen sehr hoch sind. Es ist nicht nur der Wärme-verbrauch sehr hoch, sondern es tritt auch das Problem der Luftverunreinigung infolge der Entwicklung von Abgasen, wie Schwefeldioxid, auf, das sofortige Gegenmaßnahmen notwendig macht. Dieses Erfordernis wird umso dringender, je höher die Anforderungen an die Qualität der Erzeugnisse gestellt werden. Im zweiten Fall werden infolge unvollständigen Sinterns gewöhnlich Gegenstände mit geringerer Korrosionsbeständigkeit,

verglichen mit vollständig gesinterten, erhalten, so daß die Verwendung von qualitativ besseren Materialien notwendig wird, um genügende Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Außerdem ist bei beiden Heizvorrichtungen eine lange Heizdauer erforderlich, da das Erhitzen von außen und indirekt erfolgt, und die Wärmeverteilung ist ungleichmäßig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zum Sintern elektrisch nichtleitender feuerfester Stoffe zur Verfügung zu stellen, mit dem sowohl die Herstellung von gesinterten feuerfesten Ziegeln und Keramikgegenständen bei sehr hohen Temperaturen als auch die Herstellung gesinterter feuerfester Gemische ermöglicht wird, das eine gute Wärmeausnutzung und einfache Kontrolle der Sintertemperaturen bietet und außerdem keine Verunreinigung der Luft mit sich bringt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zum Erzeugen der zum Sintern benötigten hohen Temperaturen ein elektrisches Heizverfahren angewandt wird, nämlich die Induktionsheizung mit Mikrowellen, d.h. mit durch die Luft übertragenen elektromagnetischen Wellen. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden verschiedene Probleme vermieden, die bei anderen elektrischen Heizverfahren auftreten, beispielsweise die notwendige Ausrüstung der Heizkammern mit Elektroden oder Induktionsspulen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zum Aufheizen auf sehr hohe Temperaturen.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zum Sintern elektrisch nichtleitender feuerfester Stoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Gemisch von Teilchen des nichtleitenden feuerfesten Stoffes mit 0,05 bis 10 % eines elektrisch leitenden Stoffes in einem Metallgehäuse durch Mikrowellen induktiv aufheizt. Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens, die gekennzeichnet ist durch ein Metallgehäuse, innerhalb dessen die feuerfesten Stoffe gesintert werden und das an seiner Innenseite eine wärmeisolierende Schicht aus einem elektrisch nichtleitenden feuerfesten Material mit niedrigem dielektrischen Verlust besitzt.

Heizverfahren unter Verwendung von Mikrowellen sind bekanntlich dielektrische Heizverfahren. Sie beruhen auf der Erscheinung, daß Stoffe mit einem hohen Dipolmoment, beispielsweise Wasser, durch dielektrische Absorption von elektromagnetischen Wellen aufgeheizt werden. In diesem Zusammenhang ist bekannt, daß im Vergleich zu üblichen Heizverfahren ein gleichmäßiges und rasches Aufheizen möglich ist. Unter den Stoffen mit einem großen Dipolmoment eignet sich Wasser infolge seiner besonders großen dielektrischen Absorption sehr gut als Zusatz zu den verschiedensten aufzuheizenden Stoffen. Wasser wurde deshalb in den meisten Mikrowellenheizverfahren benutzt. Die physikalischen Größen zur Charakterisierung des Grades der dielektrischen Absorption eines Stoffes sind die spezifische Dielektrizitätskonstante ϵ' und der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$. Je größer das Produkt dieser beiden Faktoren

ist, desto größer ist die dielektrische Absorption und die Erzeugung von Wärme. Beispielsweise besitzt Wasser bei einer Frequenz von 2450 MHz und bei einer Temperatur von 25°C die Werte $\epsilon' = 77$ und $\tan \delta = 1600 \times 10^{-4}$. Diese Werte sind wesentlich höher als bei Glas mit $\epsilon' = 5$ und $\tan \delta = 100 \times 10^{-4}$. Solch hohe Werte besitzt Wasser jedoch nur in flüssigem Zustand; im festen und gasförmigen Zustand sind sie wesentlich kleiner. Für Eis betragen die Werte beispielsweise nur $\epsilon' = 3$ und $\tan \delta = 9 \times 10^{-4}$. Ein ausreichendes Aufheizen kann bei Wasser bei höheren Temperaturen deshalb nicht erwartet werden. Für das Trocknen ist die Entstehung von Wasserdampf und die damit verbundene geringe Absorption der Mikrowellen von Vorteil, für das Heizen über 100°C gerät sie dagegen zum Nachteil. In einigen Fällen kann das zu erhitzen Material selbst beim Heizen mit Mikrowellen auf Temperaturen über 100°C als Dielektrikum wirken, beispielsweise beim Schweißen von Vinylchlorid-Polymerisaten. Die dielektrische Absorption ist in diesen Fällen jedoch klein und die elektrische Feldstärke muß deshalb erhöht werden. Außerdem zersetzen sich viele organische Stoffe mit einem hohen Dipolmoment bei relativ niedrigen Temperaturen, so daß sie nicht zum Aufheizen und Sintern nichtleitender feuerfester Stoffe auf hohe Temperaturen verwendet werden können. Wenn auch die dielektrische Absorption der nichtleitenden feuerfesten Stoffe gering ist, so kann in ihnen trotzdem durch Mikrowellenheizung Wärme erzeugt werden, indem ein starkes elektrisches Feld verwendet wird. Ein solches Verfahren ist jedoch in der Praxis schwierig, da hierfür komplizierte Apparaturen benötigt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Problem des Erhitzen von elektrisch nichtleitenden Stoffen durch Mikrowellen auf hohe Temperaturen dadurch gelöst, daß dem nichtleitenden Stoff ein elektrisch leitender Stoff zugesetzt wird. Dadurch ist es möglich, elektrisch nichtleitende hochschmelzende Stoffe zu sintern und dabei Gegenstände mit hervorragenden Eigenschaften zu erhalten.

Die Grundlagen des Heizens nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind in Abhängigkeit von der Art des zugesetzten elektrisch leitenden Stoffes nicht ganz einheitlich, es beruht jedoch im Prinzip auf der infolge des Joule-Effektes entstehenden Wärme. Es ist bekannt, daß ein elektrisch leitender Stoff, wie ein Metall, die elektromagnetischen Wellem im Mikrowellenbereich stark reflektiert. Die Eindringtiefe der Mikrowellen in das Innere derartiger Stoffe beträgt deshalb nur einige Mikron bis einige 10 Mikron. Die Ursache dafür ist der sogenannte Skin-Effekt, da die Frequenz der eingestrahlten Mikrowellen sehr hoch ist. Grobkörnige Teilchen eines elektrisch leitenden Stoffes, beispielsweise eines Metalls, reflektieren deshalb einen großen Teil der eingestrahlten Mikrowellen und absorbieren infolge des Skin-Effektes nur einen geringen Teil davon. Infolgedessen wird nur eine sehr dünne Oberflächenschicht des Stoffes erhitzt, während im Inneren des Teilchens überhaupt keine Erwärmung erfolgt. Infolgedessen ist die erzeugte Wärme pro Volumeneinheit sehr klein. Wird dagegen durch Mikropulverisierung die Teilchengröße des elektrisch leitenden Stoffes auf die Größenordnung der Hauttiefe vermindert, dann nimmt die spezifische Oberfläche zu und damit wird auch der tatsächlich beheiz-

te Teil der Teilchen größer. Damit werden die Teilchen in ihrer Gesamtheit erhitzt, und die Menge der pro Volumeneinheit erzeugten Wärme wird erhöht.

Vom wirtschaftlichen Standpunkt ist es daher angebracht, die Teilchengröße der zugesetzten elektrisch leitenden Teilchen mindestens in der Größenordnung der Hauttiefe zu halten.

In der Praxis kann das Heizen wirkungsvoll durchgeführt werden, wenn der Teilchendurchmesser des elektrisch leitenden Stoffes 5 bis 10 mal so groß ist wie die Hauttiefe. Deshalb können auch faserige Stoffe wirkungsvoll als elektrisch leitende Stoffe eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als elektrisch leitende Stoffe beispielsweise Metallteilchen mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von mindestens $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 1000°C , wie Aluminium-, Magnesium-, Chrom-, Silicium- oder Ferrosiliciumpulver, oder Nichtmetallteilchen, wie Kohlenstoff-, Siliciumcarbid-, β -Aluminiumoxid- oder Chromoxidpulver, verwendet.

Der feinpulverisierte elektrisch leitende Stoff wird gleichmäßig mit den elektrisch nichtleitenden feuerfesten Teilchen vermischt. Ein aus dem Gemisch hergestelltes Formteil kann durch Einstrahlen von Mikrowellen nahezu gleichmäßig erhitzt werden. Wenn die Menge des zugesetzten elektrisch leitenden Stoffes zu gering ist, dann ist die durch ihn bewirkte Heizwirkung auch bei gleichmäßigem Vermischen ungenügend. In diesem Fall können die nichtleitenden feuerfesten Teilchen nicht

gleichmäßig auf die zur Sinterung erforderliche Temperatur erhitzt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt deshalb die Menge des zugesetzten elektrisch leitenden Stoffes mindestens 0,05 Gewichtsprozent, vorzugsweise mindestens 0,1 Gewichtsprozent.

Wenn andererseits ein Stoff mit ausgezeichneter elektrischer Leitfähigkeit, beispielsweise ein Metall, in großer Menge zugesetzt wird, dann beginnen seine Teilchen bei erhöhter Temperatur infolge des Schmelzens und thermischen Schrumpfens aneinander zu haften. Dadurch entsteht sozusagen ein großes Teilchen oder ein dreidimensionales Netz. An diesen vergrößerten Teilchen erfolgt dann wieder Reflektion der eingestrahlten Mikrowellen und die Heizwirkung wird vermindert. Diese Erscheinung macht sich besonders in der Nähe des Schmelzpunkts des zugesetzten Stoffes bemerkbar. Außerdem wirkt in einigen Fällen der zugesetzte Stoff als Verunreinigung der nichtleitenden feuerfesten Teilchen. Der Zusatz einer zu großen Menge eines Stoffes mit anderen Eigenschaften als die nichtleitenden feuerfesten Teilchen kann zum Entstehen feiner Sprünge oder Risse und anderer Fehler in den gesinterten Gegenständen führen. Es ist deshalb wichtig, die genaue Menge, Teilchengröße und Art des Zusatzstoffes sorgfältig zu ermitteln. Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Menge des zugesetzten elektrisch leitenden Stoffes höchstens 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise höchstens 5 Gewichtsprozent.

Zusätzlich zu Stoffen mit ausgezeichneter elektrischer Leitfähigkeit, wie Metallen, können Stoffe zugesetzt werden, die wenigstens eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen und dazu hochschmelzend sind, beispielsweise Kohlenstoff oder Siliciumcarbid. Solche Stoffe werden besonders bei der Herstellung feuerfester Gemische zugesetzt, um die Eigenschaften der gesinterten Gegenstände zu verbessern. Besonders günstig ist im allgemeinen der gleichzeitige Zusatz eines Stoffes mit sehr hoher elektrischer Leitfähigkeit, beispielsweise ein Metall, und eines Stoffes mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit, wie Kohlenstoff, weil dadurch die Menge des zugesetzten Stoffes mit sehr hoher elektrischer Leitfähigkeit verringert werden kann. Zusätzlich können auch sehr hochschmelzende, feuerfeste Stoffe, wie β -Aluminiumoxid oder Chromoxid, zugesetzt werden, um die Eigenschaften der gesinterten Gegenstände zu verbessern.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen weiter erläutert.

Figur 1 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Teilchengröße von Magnesiumpulver und seiner Menge, wenn es als elektrisch leitender Stoff beim Sintern von Klinkern aus Magnesiumoxid durch Mikrowellenheizung zugesetzt wird.

Figur 2 zeigt die Heizkurven von Silicium, amorphem Graphit, Siliciumcarbid und Chromoxid als elektrisch leitfähige Teilchen bei der Mikrowellenheizung.

Figur 3 zeigt die Heizkurven von gesintertem Aluminiumoxid, synthetischem Mullit, einem Gemisch von Pyrophyllit und

Zirkonsilikat, Magnesiumoxid und Siliciumnitrid als elektrisch nichtleitende hochschmelzende Teilchen bei der Mikrowellenheizung.

Figur 4 zeigt die Heizkurven von elektrisch nichtleitenden hochschmelzenden Teilchengemischen aus 40 % Pyrosilikat/phyllit und 60 % Zirkon/ denen verschiedene Mengen Aluminium und Siliciumcarbid zugesetzt werden, bei der Mikrowellenheizung.

Figur 1 zeigt, daß bei kleinerer Teilchengröße des Magnesiums die zugesetzte Menge vermindert werden kann, da seine Oberfläche zunimmt und das Magnesium gleichmäßig in dem Klinker aus Magnesiumoxid verteilt wird.

Als elektrisch leitende Zusatzstoffe eignen sich besonders solche, die entweder bereits als Metall oder als Oxid hochschmelzend sind und die Eigenschaften der gesinterten Gegenstände nicht durch Einwirkung auf den feuerfesten Grundstoff merklich verschlechtern. Spezielle Beispiele für Zusätze zu feuerfesten Stoffen auf der Basis von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid sind Aluminium, Silicium, Ferrosilicium, Siliciumcarbid, Kohlenstoff, Titan, Chrom, β -Aluminiumoxid und Chromoxid. Spezielle Beispiele für geeignete Zusätze zu basischen feuerfesten Stoffen, wie Magnesiumoxid oder Calciumoxid, sind Magnesium, Calcium, Aluminium, Chrom, Kohlenstoff, Siliciumcarbid, β -Aluminiumoxid und Chromoxid. Als Bindemittel können Wasserglas oder Phosphate verwendet werden.

Figur 5 zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen Sinterofen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Sinterofen 6 besteht aus einer isolierenden Stützwand 3, die auf der Innenseite des Metallgehäuses 1 angebracht ist. Sie bildet einen Innenraum 2. Auf der Innenseite der Stützwand 3 befindet sich eine Metallplatte 4 und darauf eine wärmeisolierende Schicht 5 aus feuerfesten Stoffen mit geringem dielektrischen Verlust, wie Keramikfasern und Ziegeln aus reinem Aluminiumoxid. Im Innenraum 2 werden Formteile 10 aus feuerfesten Stoffen zum Sintern aufgestellt. Ein Mikrowellenerzeuger 9, eine Wellenführung 7 und eine Antenne 8 sind am Sinterofen 6 angebracht, der als Hohlraumresonator wirkt. Die Metallplatte 4 kann entweder allein oder zusammen mit der wärmeisolierenden Schicht 6 durch eine Graphitschicht ersetzt werden (nicht in Figur 5 gezeigt). 11 bedeutet ein Strahlungspyrometer und 12 ein Ösenloch mit einem Metallrohr. 13 sind Ziegel aus einem hochschmelzenden Stoff, auf die die Formteile 10 zum Sintern gestellt werden.

Während des Sinterns der Formteile aus feuerfesten Stoffen kann die Geschwindigkeit des Aufheizens durch die Abgabe der eingeschalteten Mikrowellen gesteuert werden. Obwohl sich die Luftverhältnisse im erfindungsgemäßen Sinterofen von denen in einem normalen Brennofen unterscheiden, besteht die Gefahr, daß die Oxidation des Metallpulvers im Inneren der Formteile nur langsam vor sich geht und daß deshalb Formteile mit Metallpulvern als elektrisch leitenden Zusatzstoffen in einigen Fällen nach dem Sintern noch freies Metall enthalten. Beim Zusatz von Mag-

nesium verbleibt dieses nicht nur teilweise als freies Metall, sondern wandelt sich auch teilweise in ein Nitrid der Zusammensetzung Mg_3N_2 um. Dieses Magnesiumnitrid wird beim Zutritt von Wasser zersetzt, was zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften des gesinterten Formteils führt. Außerdem können infolge der unterschiedlichen Eigenschaften des verbliebenen Metalls und des hochschmelzenden Metalloxids andere Schäden, beispielsweise Sprünge oder Risse an den gesinterten Formteilen, auftreten.

Diese Schwierigkeiten werden erfindungsgemäß durch den Zusatz eines Oxidationsmittels gelöst. Dadurch werden die Metallpulver im Verlauf des Sinterns in ihre Oxide umgewandelt. Spezielle Beispiele für verwendbare Oxidationsmittel sind die Chlorate, Perchlorate und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Kaliumperchlorat, Calciumchlorat und Magnesiumnitrat, und außerdem Ammoniumperchlorat und Ammoniumnitrat. Die Menge des zugesetzten Oxidationsmittels richtet sich nach der Menge des Metallpulvers und den Luftverhältnissen im Ofen während des Sinterns. Wenn zuviel Oxidationsmittel zugesetzt wird, erfolgt die Oxidation des Metallpulvers zu rasch, wodurch die Funktion des Metalls als elektrisch leitender Stoff beeinträchtigt wird. Infolgedessen darf höchstens eine dem zugesetzten Metallpulver äquivalente Menge des Oxidationsmittels verwendet werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Sintern von feuerfesten Gemischen für Gießpfannen zur Stahlherstellung

(1) Zusammensetzung der feuerfesten Grundmasse:

Pyrophyllit	40 Teile
Zirkonsilikat	60 Teile
Wasserglas	5 Teile (Bindemittel)
Wasser	5,5 Teile

(2) Verformen und Heizen

Die feuerfeste Grundmasse wird durch Schütteln verformt und durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 915 MHz bei einer Heizgeschwindigkeit von $400^{\circ}\text{C}/\text{Std.}$ auf 1200°C aufgeheizt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Probe	Zusatz			Porosi- tät, %	Druck- festig- keit, kg/cm ²	Verformbarkeit	Aufheizen
	Substanz	Menge, %	Teilchen- größe, mm				
A	kein Zusatz	-	-	20,0	250	gut	-
B	SiC	0,5	0,15	20,0	290	gut	nahezu problemlos
C	SiC	1,0	0,15	20,5	290	gut	problemlos
D	SiC	5,0	0,15	24,4	200	mäßig	problemlos
E	SiC	10,0	0,15	26,5	140	schlecht	problemlos
F	Al	0,5	0,05	20,2	290	gut	problemlos
G	Al	1,0	0,05	21,0	260	gut	problemlos
H	Al	5,0	0,05	25,5	170	schlecht	problemlos
I	Al	15,0	0,05	27,0	110	schlecht	schwierig *

A Heizen mit normalen Brenner

B - I Mikrowellenheizung

* Die Temperatur konnte nicht über 700°C gesteigert werden.

(3) Diskussion der Ergebnisse

Die Proben B bis H mit den Zusätzen von Siliciumcarbid oder Aluminium können ohne Schwierigkeiten auf 1200°C erhitzt werden. Probe I mit einem Zusatz von 15 % Aluminium kann problemlos bis 500°C geheizt werden, wobei das Verhältnis der angelegten Spannung zum Auftreten stehender Wellen, durch das das Anpassungsverhältnis an die Ladung ausgedrückt wird, noch gut ist. Bei dieser Probe steigt die Temperatur jedoch oberhalb von 500°C, besonders oberhalb von 600°C nur noch langsam und oberhalb von 700°C wird das weitere Heizen schwierig. Beim Zusatz noch größerer Mengen Aluminium tritt diese Erscheinung in noch stärkerem Maße auf (in Tabelle I nicht enthalten). Die Ursache dafür liegt vermutlich im Zusammensintern der Metallteilchen und der damit verbundenen Teilchenvergrößerung. Tabelle I zeigt, daß die Eigenschaften der gesinterten Formteile mit steigender Menge an Zusatzstoffen schlechter werden. Die Ursache dafür ist vermutlich die Schwierigkeit, die Teilchengrößenverteilung der feuerfesten Grundmasse konstant zu halten. Bei entsprechender Kontrolle der Teilchengröße sind hervorragende Ergebnisse zu erwarten.

B e i s p i e l 2

Sintern von feuerfesten Ziegeln aus Magnesiumoxid

(1) Zusammensetzung der feuerfesten Grundmasse

MgO	95 Teile
CaO	1,3 Teile
SiO ₂	2,7 Teile
Fe ₂ O ₃	0,1 Teile
Al ₂ O ₃	0,2 Teile

Die feuerfeste Grundmasse enthält grobe Teilchen (3 bis 1 mm), mittelgrobe Teilchen (1 bis 0,1 mm), feine Teilchen (< 0,1 mm) und sehr feines calciniertes Magnesiumoxid.

(2) Verformen und Heizen

Die feuerfeste Grundmasse wird mit den in Tabelle II aufgeführten Zusätzen und mit einer geringen Menge Magnesiumchlorid als Sinterhilfsstoff und einem Bindemittel vermischt. Anschließend wird das Gemisch unter einem Druck von 1000 kg/cm² pressverformt, getrocknet und durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 2450 MHz bei einer Heizgeschwindigkeit von 300 bis 500°C/Std. aufgeheizt und 2 Stunden auf einer Sintertemperatur von 1650 bis 1750°C gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Pro- be	Zusatz Substanz	Menge, % Teilchen- größe, mm	Sinter- tempera- tur, °C	Schütt- dichte, g/cm ³	Warmbiege- festigkeit bei 1200°C, kg/cm ²
A	kein Zusatz	-	1650	2,98	70
B	Mg	1,0	0,07	2,96	70
C	Mg KClO ₃	1,0 0,7	0,07 -	2,99	75
D	Mg KClO ₃	5,0 5,0	0,07 -	2,85	60
E	Mg KClO ₃	1,0 0,7	0,07 -	3,05	85

A 6 Stunden Sintern in einem bekannten elektrischen Ofen.

B - E Mikrowellenheizung. Sehr fein gepulvertes Magnesium und Kaliumchlorat als Oxidationsmittel werden gleichmäßig mit der feuerfesten Grundmasse vermischt.

(3) Diskussion der Ergebnisse

In den Proben C bis E wird Kaliumchlorat in einer Menge von 40 bis 60 % eines Äquivalents, bezogen auf die zugesetzte Menge Magnesium zur vollständigen Oxidation des Magnesiums zugesetzt. Bei großen Mengen an zugesetztem Magnesium wird dieses nicht vollständig oxidiert und beeinträchtigt die Eigenschaften der gesinterten Ziegel. Es verbleibt nicht nur freies Magnesium, sondern es bildet sich auch Magnesiumnitrid der Zusammensetzung Mg_3N_4 , das beim Zutritt von Wasser langsam zerstetzt wird. Aus diesem Grunde ist es wünschenswert, die kleinstmögliche Menge an Metallpulver zuzusetzen und das Metallpulver besonders im Inneren des Formteils, wo die Oxidation langsam fortschreitet, zu verteilen. Die Probe E wird bei höherer Temperatur gesintert, wobei das Gemisch bereits teilweise schmilzt und dadurch eine große Festigkeit erreicht wird. Da Magnesiumoxid bei derart hohen Temperaturen jedoch bereits einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt, ist das Sintern unter diesen Bedingungen bei Normaldruck nicht günstig.

B e i s p i e l 3

Sintern von feuerfesten Ziegeln aus Aluminiumoxid

(1) Zusammensetzung der feuerfesten Grundmasse (Korund)

Al_2O_3	99,52 %
SiO_2	0,04 %
Fe_2O_3	0,02 %
Na_2O	0,32 %
C	0,10 %

Der Korund besteht aus groben Teilchen (3 bis 1 mm), mittel-groben Teilchen (1 bis 0,1 mm) und feinen Teilchen (< 0,1 mm).

(2) Verformen und Heizen

Die Korundteilchen werden mit den in Tabelle III aufgeführten Zusätzen und mit einer geringen Menge eines Bindemittels vermischt. Anschließend wird das Gemisch unter einem Druck von 1000 kg/cm² preßverformt, getrocknet und durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 2450 MHz bei einer Heizgeschwindigkeit von 300 bis 600°C/Std. aufgeheizt und 2 Stunden auf einer Sinter-temperatur von 1780°C gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Pro- be	Zusatz			Schütt- dichte, g/cm ³	Warmbiege- festigkeit bei 1200°C, kg/cm ²
	Substanz	Menge, %	Teilchen- größe, mm		
A	kein Zusatz	-	-	3,05	65
A'	"	-	-	3,05	65
B	Al	0,5	0,07	3,00	60
C	Al	0,5	0,07	3,05	65
D	Al KClO ₃	0,5 0,2	0,07 -	3,05	70

A 4 Stunden Sintern in einem bekannten Ofen

A' - D Mikrowellenheizung

B Fein gepulvertes Aluminium wird gleichmäßig mit dem Korund vermischt.

C Das fein gepulverte Aluminium ist im Inneren und an der Oberfläche der Ziegel gut verteilt.

D Die zugesetzte Menge Kaliumchlorat beträgt 10 % eines Äquivalents, bezogen auf die zugesetzte Menge Aluminium.

(3) Diskussion der Ergebnisse

In Beispiel 3 liegt der Sonderfall vor, daß die feuerfeste Grundmasse bereits einen elektrisch leitfähigen Stoff enthält. Die Probe A', die aus Korund ohne besonderen Zusatz eines elektrisch leitfähigen Stoffes besteht, kann problemlos aufgeheizt werden. Der Grund dafür ist vermutlich die Tatsache, daß die geringen Mengen an β -Aluminiumoxid und Kohlenstoff, die der Korund infolge seiner Herstellung nach dem Elektroschmelzverfahren enthält, als elektrisch leitfähige Stoffe wirken und das problemlose Aufheizen ermöglichen. In den Proben B bis D wird Aluminium zugesetzt, um ein günstigeres Verhältnis der angelegten Spannung zum Auftreten stehender Wellen zu erhalten und das Aufheizen ohne Schwierigkeiten durchzuführen. In den Proben C und D wird die Verteilung des elektrisch leitfähigen Stoffes und des Oxidationsmittels in den Ziegeln besonders kontrolliert, um Ungleichmäßigkeiten beim Aufheizen zu vermeiden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Zusätze, wie bestimmte Metalle, die die Eigenschaften der gesinterten Gegenstände verschlechtern, wenn sie unverändert darin erhalten bleiben, durch den Zusatz von Oxidationsmitteln vollständig in die Oxide umgewandelt. Außerdem kann im erfindungsgemäßen Verfahren unter Berücksichtigung von Größe und Form des zu sintern den Formteils ein gleichmäßiges Sintern dadurch erreicht werden, daß beim Vermischen die Verteilung des elektrisch leitenden Stoffes in dem hochschmelzenden Stoff überwacht wird. Damit kann beispielsweise die äußere Schicht eines Gegenstandes besonders stark gesintert werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens besitzt einen sehr einfachen Aufbau. Sie besteht im wesentlichen aus einem Hohlraumresonator, der von einem Metallgehäuse umgeben ist. Widerstandsheizelemente oder Induktionsspulen, wie in den anderen elektrischen Heizverfahren, werden nicht benötigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Sintern elektrisch nichtleitender feuerfester Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Teilchen des nichtleitenden feuerfesten Stoffes mit 0,05 bis 10 % eines elektrisch leitenden Stoffes in einem Metallgehäuse durch Mikrowellen induktiv aufheizt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Teilchen des nichtleitenden feuerfesten Stoffes mit 0,1 bis 5 % des elektrisch leitenden Stoffes einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den elektrisch leitenden Stoff in einer Teilchengröße einsetzt, die höchstens 10 mal größer ist als die Hauttiefe dieses Stoffes im Mikrowellenbereich.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitender Stoff Metall- oder Nichtmetallteilchen eingesetzt werden, die bei hohen Temperaturen eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von mindestens $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Metallteilchen als elektrisch leitender Stoff dem Gemisch ein festes Oxidationsmittel zugesetzt wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Metallgehäuse, innerhalb dessen die feuerfesten Stoffe gesintert werden und das an seiner Innenseite eine wärmeisolierende Schicht aus einem elektrisch nichtleitenden feuerfesten Material mit niedrigem dielektrischen Verlust besitzt.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallgehäuse zusätzlich mit einer isolierenden Stützwand und mit einer Metallplatte ausgerüstet ist, die sich zwischen dem Metallgehäuse und der wärmeisolierenden Schicht aus dem nichtleitenden feuerfesten Material befinden.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Metallplatte und der wärmeisolierenden Schicht aus dem nichtleitenden feuerfesten Material eine Graphitschicht angeordnet ist.

23

Leerseite

FIG.1

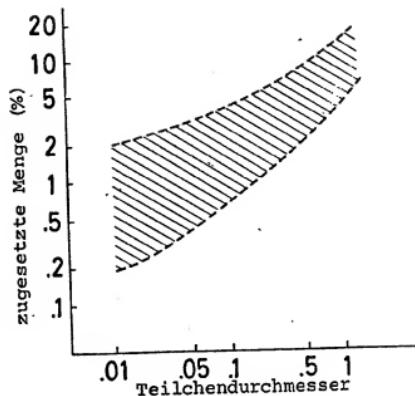


FIG.5

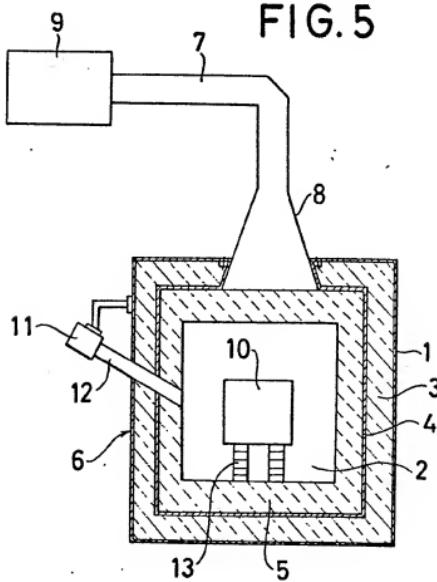
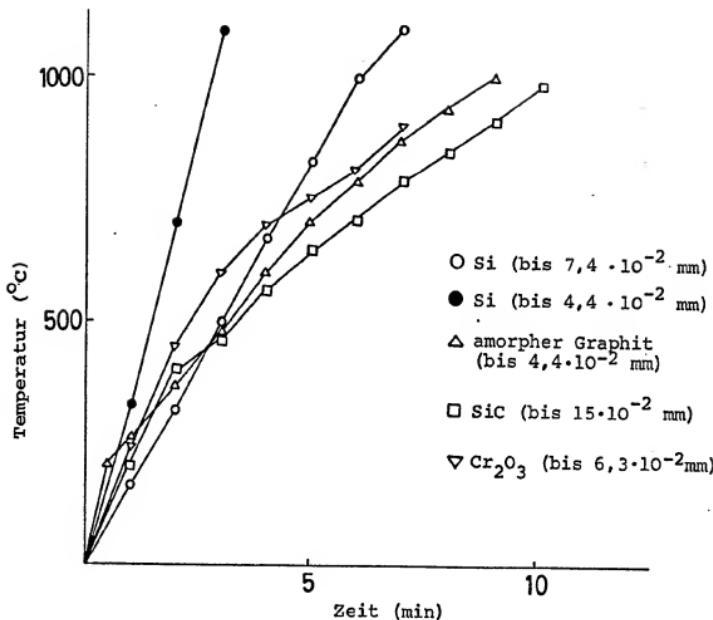


FIG. 2



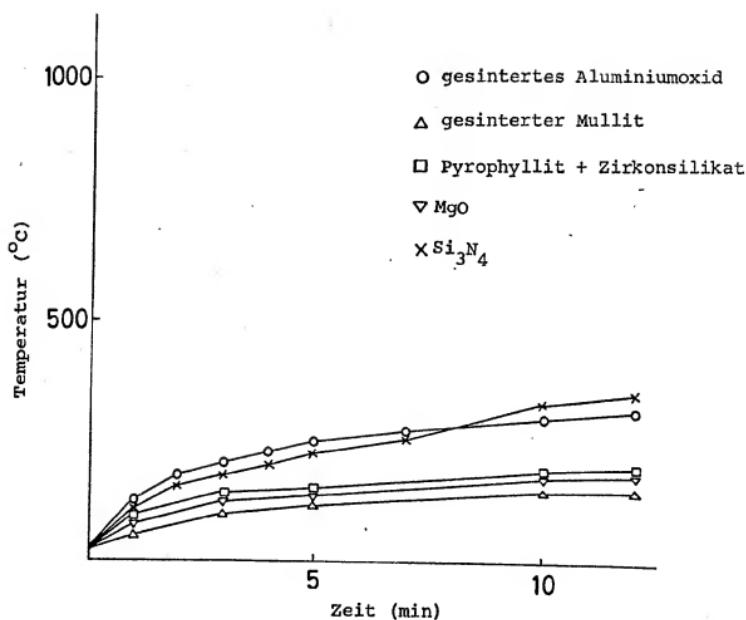
Heizkurven elektrisch leitender Teilchen

Frequenz: 2450 MHz

Eingestrahlte Leistung: 1,0 KW

Gewicht: 200 bis 300 g

FIG. 3



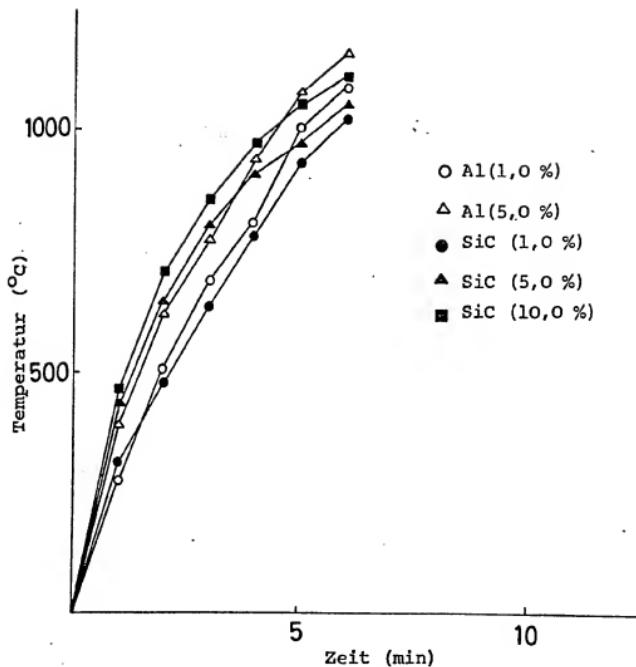
Heizkurve nichtleitender feuerfester Stoffe

Frequenz: 2450 MHz

Eingestrahlte Leistung: 1,0 kW

Gewicht: 100 bis 200 g

FIG. 4



Einfluß des Zusatzes von elektrisch leitfähigen Stoffen auf die Heizkurve von nichtleitenden feuerfesten Stoffen (40 % Pyrophyllit + 60 % Zirkonsilikat)

Frequenz: 2450 MHz

Eingestrahlte Leistung: 1,0 KW

Gewicht: 100 bis 200 g